

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

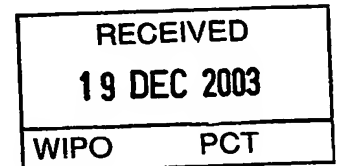
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 8 5 2 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 8 5 2 3]

出 願 人
Applicant(s):

住友電気工業株式会社
財団法人国際超電導産業技術研究センター
財団法人ファインセラミックスセンター

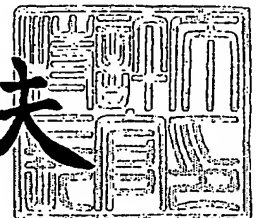


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 0 2 1 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 1021779

【提出日】 平成14年10月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 12/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 4 番 3 号 財団法人国際超電
導産業技術研究センター 超電導工学研究所内

【氏名】 長谷川 勝哉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 4 番 3 号 財団法人国際超電
導産業技術研究センター 超電導工学研究所内

【氏名】 和泉 輝郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 4 番 3 号 財団法人国際超電
導産業技術研究センター 超電導工学研究所内

【氏名】 塩原 融

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号 財団法人フ
ァインセラミックスセンター内

【氏名】 菅原 義弘

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号 財団法人フ
ァインセラミックスセンター内

【氏名】 平山 司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区弥生 2 - 1 1 - 1 6 東京大学工学部附属
総合試験所内

【氏名】 大場 史康

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区弥生 2 - 1 1 - 1 6 東京大学工学部附属
総合試験所内

【氏名】 幾原 雄一

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代表者】 岡山 紀男

【特許出願人】

【識別番号】 391004481

【住所又は居所】 東京都港区新橋 5 丁目 3 4 番 3 号 栄進開発ビル 6 階

【氏名又は名称】 財団法人国際超電導産業技術研究センター

【代表者】 荒木 浩

【特許出願人】

【識別番号】 000173522

【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号

【氏名又は名称】 財団法人ファインセラミックスセンター

【代表者】 瀬谷 博道

【代理人】

【識別番号】 100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100083703

【弁理士】

【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】

【識別番号】 100096781

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀井 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100098316

【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 久登

【選任した代理人】

【識別番号】 100109162

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 將行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【その他】

国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 4 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「超電導応用基盤技術研究開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 単結晶性薄膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下地層上に形成された薄膜であって、
前記薄膜は前記下地層と異なる物質からなり、
前記下地層と前記薄膜とに共通に含まれる特定の原子層が前記下地層と前記薄膜との界面において共有されており、

前記界面から前記薄膜の単位格子 100 個以内の界面近傍領域において、前記下地層の結晶方位を基準にしてずれ角 ± 2 度以内の方位を有して成長した結晶の割合が 50 % 以上を占めることを特徴とする単結晶性薄膜。

【請求項 2】 前記薄膜と前記下地層は層状の結晶構造を有する物質からなることを特徴とする請求項 1 に記載の単結晶性薄膜。

【請求項 3】 前記薄膜と前記下地層の少なくとも一方は 2 種以上の金属元素を含む酸化物からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の単結晶性薄膜。

【請求項 4】 前記薄膜と前記下地層の少なくとも一方はペロブスカイト型の結晶構造を有する物質からなることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の単結晶性薄膜。

【請求項 5】 前記薄膜と前記下地層との格子定数差が 5 % 以上 15 % 以下の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の単結晶性薄膜。

【請求項 6】 前記薄膜は $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ 系超電導体からなり、ここで RE は少なくとも 1 種の希土類元素を表わすことを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の単結晶性薄膜。

【請求項 7】 前記下地層は $BaZrO_3$ からなることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の単結晶性薄膜。

【請求項 8】 前記薄膜は 91 K 以上の温度において超電導性を示すことを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の単結晶性薄膜。

【請求項 9】 前記界面の界面エネルギーは 2 J/m^2 以下であることを特徴と

する請求項 1 から 8 のいずれかに記載の単結晶性薄膜。

【請求項 10】 前記界面エネルギーは第一原理計算バンド法によって算出されたものであることを特徴とする請求項 9 に記載の単結晶性薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、下地層上に良質の単結晶性薄膜を形成する技術に関する。このような技術は、たとえば超電導線材や超電導デバイスなどに利用可能な酸化物高温超電導体薄膜の提供に好ましく応用され得るものである。

【0002】

【従来技術】

酸化物高温超電導体は、その臨界温度が液体窒素温度より高く、極低温の液体ヘリウム温度を必要としないことから、超電導マグネット、超電導ケーブル、および超電導デバイスなどへの実用的応用が期待されている。そして、酸化物高温超電導体に関して、種々の研究が進められている。

【0003】

酸化物高温超電導体の利用形態としては、高い臨界電流密度を示すことや大面積化が可能なことから、超電導体薄膜が注目されている。しかし、酸化物高温超電導体薄膜を形成するためには、その薄膜を支持するための強度などを備えた下地層を用いることが必要である。そのような下地層上において、エピタキシャル成長によって酸化物高温超電導体の単結晶性薄膜を形成することによって初めて高い臨界電流密度が得られる。すなわち、高い臨界電流密度を示す酸化物高温超電導体薄膜を形成するためには、その薄膜のエピタキシャル成長に適した下地層を選択することが重要である。そして、種々の下地層を利用して種々の酸化物高温超電導体薄膜を形成することが試みられている。

【0004】

なお、本願明細書において、下地層とは広く目的薄膜と接して界面を形成する下地を意味する。したがって、目的薄膜がバルクの基材上に形成されている場合には、下地層はその基材を意味する。他方、目的薄膜がバルクの基材上に何らかの

中間層を介して形成されている場合には、下地層はその中間層を意味する。

【0005】

【非特許文献1】

Solid State Commu., Vol. 98, 1996, pp. 157-161

【0006】

【非特許文献2】

Physica C, Vol. 357-360, 2001, pp. 1358-1360

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

下地層上にその下地層と異なる物質からなる結晶性の目的薄膜を形成する場合、バルク状態の単結晶と同等の特性を有する単結晶性薄膜の得られないことが多い。これは、目的薄膜が下地層上に形成されるときに、その薄膜が下地層からの影響を受けるからである。

【0008】

たとえば、数多くの研究がなされているY123薄膜において、バルク単結晶で得られるようなゼロ抵抗の臨界温度 $T_c = 92\text{ K}$ に達し得ず、 T_c が 90 K 以下であることが多い。なお、本願明細書において、RE123は $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ を表わし、そしてREはY、Nd、Smなどの少なくとも1種の希土類元素を表わすものとする。バルク状態ではY123に比べて高い臨界温度 $T_c = 96\text{ K}$ を有するNd123の場合、薄膜状態で高い T_c を得ることがさらに難しい。Nd123においては、高 T_c が得られる薄膜の成膜条件が探索されている段階であり、その成膜条件は狭い範囲に限られている上に、薄膜状態では最高値の T_c でも 93 K 程度であり、バルク状態の T_c とは隔たりがある。

【0009】

酸化物超電導材料が薄膜状態において低い T_c を示す理由としては、薄膜結晶が下地層に拘束されて結晶格子が歪んだ状態にある非平衡プロセスから生成した結晶は多数の欠陥を含んでいて不完全であることなどが考えられている。しかし

、現実にはこれらの要因が他の要因と複合されている場合も多いと考えられるので、その理由は特定されるに至っていない。

【0010】

上述のような従来技術の状況に鑑み、本発明は、下地層上に目的薄膜を形成する場合に、より良質の単結晶性薄膜の形成を可能にして、バルク材と同等以上の特性を有する薄膜を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下地層上に形成された単結晶性薄膜において、その薄膜は下地層と異なる物質からなり、下地層と薄膜とに共通に含まれる特定の原子層が下地層と薄膜との界面において共有されており、界面から薄膜の単位格子100個以内の界面近傍領域において、下地層の結晶方位を基準にしてずれ角±2度以内の方位を有して成長した結晶の割合が50%以上を占めていることを特徴としている。

【0012】

なお、薄膜と下地層は、いずれも層状の結晶構造を有する物質からなることが望まれる。また、薄膜と下地層の少なくとも一方は2種以上の金属元素を含む酸化物からなることが好ましい

薄膜と下地層の少なくとも一方は、ペロブスカイト型の結晶構造を有する物質からなることが好ましい。薄膜と下地層との格子定数差は、5%以上15%以下の範囲内にあることが好ましい。

【0013】

薄膜は、 $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ 系超電導体からなることがこのましい。下地層は、 $BaZrO_3$ からなることが好ましい。薄膜は、91K以上の温度において超電導性を示し得る。

【0014】

界面の界面エネルギーは、 2 J/m^2 以下であることが好ましい。界面エネルギーは、第一原理計算バンド法によって算出され得る。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明において使用される下地層は、目的膜とは異なる物質からなり、その上に目的膜をエピタキシャル成長させるための単結晶性の下地であって、目的膜との界面を形成するものである。すなわち、本発明における下地層には、被覆層を含まない単結晶性のバルク材そのもの、表面が単結晶性の膜に覆われたバルク材、単結晶性バルク材（もしくは配向した金属テープ材）上にエピタキシャル成長した中間層、および無配向の金属基板上に配向させられた中間層などが含まれる。

【0016】

本発明の実施形態の一例としては、表面が単結晶性の膜に覆われたバルク材としてのBZO膜/MgO単結晶を下地層として用い、目的膜としてSm123を形成した例について説明する。なお、本願明細書において、BZOはBaZrO₃を表わすものとする。

【0017】

本発明者らは、これらの物質の結晶構造の観点から、エピタキシャル成長させたSm123/BZO界面においては、その界面の両側の物質に共通して含まれる原子層BaOがそれら両側の物質に共有される可能性があることを指摘した（日本金属学会誌第66巻（2002）第320-328頁参照）。本発明者らはまた、界面がその両側の物質に共通の原子層からなる場合に、界面エネルギーのうちの化学的な項が低下して、エピタキシー性が向上すると考えた。しかしながら、そのような界面の原子的微細構造はこれまでに特定され得ず、またその目的膜が発現する特性までは予想されていない。

【0018】

本発明による下地層上の薄膜においては、高分解能電子顕微鏡による界面の原子構造の観察および解析に基づいて界面構造が特定されるとともに、より広い領域の組織観察によって界面近傍から結晶配向性の優れた単結晶性薄膜であることが見出された。さらに、このような界面構造が目的膜の特性に及ぼす影響を考察するために、界面からの距離すなわち膜厚に注目して、その膜厚に対する膜特性の依存性が調べられた。

【0019】

比較例としては、界面において同一の原子層を共有し得ない $\text{Sm123}/\text{MgO}$ が採用された。 MgO は、 BZO 膜のエピタキシャル成長に使用される単結晶基板であって、 BZO とほぼ等しい格子定数を有するうえに、その結晶構造からして Sm123 と共通する原子層を持たないので、本発明の比較例として適していると考えられる。

【0020】

その結果、本実施形態に示されるように、目的膜およびそれと異なる物質からなる下地層の両方の物質に共通して含まれる特定の原子層が目的膜/下地層の界面において共有され、かつその界面近傍から結晶配向性の優れた単結晶性薄膜として高特性を発現する薄膜の要件が見出された。

【0021】

本実施形態で述べる原理は、 $\text{Sm123}/\text{BZO}$ 界面のみならず、 Sm123 と同様に BaO 層を含みかつ同型の結晶構造を有する RE123 系高温超電導体に置き換えた $\text{RE123}/\text{BZO}$ 界面にも十分適用されることが考えられる。また BZO 中間層としては、 MgO バルク単結晶上に形成されている場合だけでなく、単結晶性を有していれば、例えばハステロイなどの高強度の金属基板上に基板傾斜法（特開平 7-291626 号公報参照）によって面内配向性を付与された MgO 膜上に形成された BZO 膜を用いても、本発明によって優れた特性を発現することが期待できる。さらに、本発明では単位格子が 6 原子層からなる複雑な構造をもつ Sm123 において上述のように界面で特定の原子層を共有するという特徴的な界面構造を実証したこと、およびこれに伴う目的膜の優れた特性を確認したことによって、本発明は広く一般の単結晶性薄膜に適用される重要な技術であると考えられる。

【0022】

[実施例]

特定の原子層を界面で共有し得る組合せの例として、 $\text{Sm123}/\text{BZO}$ の実施例について、その実験方法と結果を述べる。 BZO 中間層および Sm123 は、レーザ蒸着法により $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板上に形成された。成膜条件の詳細

細は、日本金属学会誌第66巻第4号(2002)第320-328頁に記載されている条件と同様である。

【0023】

比較例は特定原子層を界面共有し得ないSm123/MgOの場合であり、BZO中間層が省略されることを除いて実施例と同様の工程により試料が作製された。

【0024】

界面の観察には、高分解能透過電子顕微鏡が用いられた。上述の試料について、切断、貼り合わせ、ディンプリングと呼ばれる微小な穴空け加工、イオンシニングなどのように透過電子顕微鏡における試料作製の工程に従って、Sm123/BZO界面近傍およびSm123/MgO界面近傍を観察できるまで断面試料を薄片化した。

【0025】

図1の電子顕微鏡写真は観察されたSm123/BZO界面近傍の結晶格子像を示しており、Sm123層はその界面近傍から高度に結晶配向していることが分かる。界面構造の解析には、マルチスライス法と呼ばれる像シミュレーションの手法が用いられた。界面の構造、すなわち界面を構成する2つの物質のそれぞれの結晶構造と格子定数に加えて、界面における原子層の積層の順序と幾何学的配置を図2のようにモデル化し、計算機上で観察条件に関するパラメータ(電子光学条件、試料厚さ)を変化させて、透過電子顕微鏡像がシミュレーションされた。その結果としてのシミュレーション像も、図1において実像中の一部に計算像として挿入されている(中央部右の正方形内参照)。

【0026】

図2中で白丸印は酸素原子を表わし、他の影付された丸印は金属原子を表わしている。矢印で示された水平方向の界面以下の部分はBZO結晶をその<100>に見た原子配列を表わし、その界面以上の部分はSm123結晶をその<100>方向に見た原子配列を表わしている。BZO結晶は、BaO原子層とZrO₂原子層を含んでいる。Sm123結晶は、Sm原子層、BaO原子層、CuO₂原子層、およびCuO原子層を含んでいる。すなわち、BZO結晶とSm123

結晶には、BaO原子層が共通して含まれている。そして、図2では、BZO結晶とSm123結晶とが、それらの間の界面においてBaO原子層を共有している。

【0027】

図1中に挿入されたシミュレーション像の計算においては、図2の紙面に垂直方向に電子線が入射させられた。すなわち、電子線の入射方向は、BZO結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向およびSm123結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向に平行である。

【0028】

図1における実際の電子顕微鏡格子像パターンとそこに一部挿入されたシミュレーション格子像パターンとは、互いによく一致している。このことから、実際の電子顕微鏡試料における界面の構造において、図2のモデルのように原子層が積み重なっていることが分かる（図1中の矢印の位置は、図2中の矢印の位置に対応している）。すなわち、界面のBaO層はSm123結晶のBaO層でありかつBZO結晶のBaO層でもあり、界面の特定の原子層がその両側の物質で共有されていることが判明した。なお、図1の電子顕微鏡写真において、軽い酸素原子は電子散乱能が小さいので写っておらず、重い金属原子のみが写っている。このことは、シミュレーション像においても同様である。

【0029】

比較例のSm123/MgO界面については、高分解能電子顕微鏡像は得られていないが、それぞれの結晶構造に基づけば、両物質に共通の原子層を界面で共有することはあり得ない。なぜならば、Sm123結晶とMgO結晶の双方に共通の原子層は存在しないからである。また、特定原子層が界面で共有されない場合に、6層の原子層を含むSm123単位格子のうち特定の原子層が界面における終端面となるとも考えにくい。なぜならば、Physica C, Vol. 371(2002)pp. 309-314に述べられているように、Y123/MgO界面においては、Y123層の終端面にBaO層やCuO層などが混在しているからである。終端面に異なる原子層が混在していることは、界面近傍において、積層の順序が変動すなわち積層欠陥が多数存在することを意味しており、図1に示すような界面近傍から原子層レベルで高度に配向した組織にはならない。

【0030】

次に、透過型電子顕微鏡を用いて、界面を含みかつその界面から Sm123 の単位格子 (c 軸長は約 1.17 nm) の 100 倍程度である $0.1 \mu\text{m}$ 以上の距離までのより広い視野領域について、 Sm123 結晶の配向の変動を観察した。この時、 Sm123 結晶の a 軸または b 軸を回転軸として電子線に対して断面試料を 20 度程度まで傾斜させることにより、 Sm123 結晶の方位の変動をコントラスト差として強調させる方法が用いられた。この結果、 Sm123/BZO に較べて、 Sm123/MgO では界面近傍において、 c 軸周りに方位の回転した結晶粒が非常に多いことが判明した。すなわち、 MgO 下地層上に成長した Sm123 膜においては、 BZO 下地層上に成長した Sm123 膜に比べて、膜面に垂直な c 軸周りの回転に対応して結晶方位が乱れており、下地層の格子方位を忠実に引き継いでエピタキシャル成長した結晶粒の割合の少ないことが分かった。

【0031】

図3と図4は、それぞれ Sm123/BZO 界面近傍と Sm123/MgO 界面近傍とにおける結晶粒配向分布を模式的な平面図で示している。これらの図において、□印は下地層の格子方位に対して ± 2 度以下のずれ角範囲内でエピタキシャル成長した結晶粒を表わし、■印は下地層の格子方位に対して ± 2 度以上のずれ角を有する方位の結晶粒を表わしている。図3では、全結晶粒体積 V に対して ± 2 度以下のずれ角範囲内でエピタキシャル成長した結晶粒体積 V_{epi} の割合が、 50% 以上の約 80% である。他方、図4では、全結晶粒体積 V に対して ± 2 度以下のずれ角範囲内でエピタキシャル成長した結晶粒体積 V_{epi} の割合は、 50% 未満の約 30% である。

【0032】

Sm123/BZO の場合においてエピタキシャル成長した Sm123 結晶粒の割合が 50% 以上に多いのは、 BaO 層の界面共有によって界面エネルギーが低下したことを反映したものと考えられる。他方、 Sm123/MgO の場合には、界面で共有し得る原子層が存在しないので、下地層の格子方位に Sm123 結晶の方位がそろったとしても、その界面エネルギーが Sm123/BZO の場

合ほど低下しないと考えられる。

【0033】

Sm123/BZO界面とSm123/MgO界面に関連して、それらの界面上のSm123膜の超電導特性について比較調査された。抵抗がゼロになる臨界温度 T_c と臨界電流密度 J_c は、直流4端子法により測定された。磁場 B (T: テスラ) はSm123膜の c 軸に平行に印加された。上述のように、Sm123/BZOとSm123/MgOとはそれらの界面構造が大きく異なることから、Sm123膜の特性は、界面からの距離すなわち膜厚に注目してその依存性が調査された。

【0034】

図5は、Sm123膜においてゼロ抵抗値が得られる臨界温度 T_c (K) と膜厚 (10^{-6}m) との関係を示している。 $0.1\mu\text{m}$ 程度以下の膜厚が薄い領域において、Sm123/BZOの T_c がSm123/MgOに比べて顕著に向上していることが分かる。同じ膜厚で比較すれば、その差は20K~40Kにも達している。いずれの場合も膜厚の増加とともに T_c が向上し、ある膜厚以上で飽和する傾向を示している。この飽和する膜厚についても、Sm123/BZOの方が、Sm123/MgOに比べて薄い。したがって、Sm123/BZOの方がより薄い膜厚、すなわち界面により近い領域からより高い超電導特性を発現することが分かる。このことは、Sm123/BZOの場合においてはエピタキシャル成長したSm123結晶粒の割合が50%以上に多いので、結晶粒間の連続性が良好であることによると考えられる。

【0035】

図6は、膜厚が増加して T_c が飽和した段階における電気抵抗-温度依存性を示している。すなわち、このグラフにおいて、横軸は温度 (K) を表わし、縦軸は一定温度273Kにおける抵抗 R に対する測定温度 T (K) における抵抗 R の比率を表わしている。また、グラフ中の黒丸印はSm123/BZOにおける抵抗比を表わし、白丸印はSm123/MgOにおける抵抗比を表わしている。さらに、図6のグラフ内に挿入されたグラフは、ゼロ抵抗領域近傍を拡大して示している。

【0036】

図6に示されているように、Sm123/BZOの T_c はSm123/MgOに比べて約3 K高く、93.8 Kにまで到達した。この T_c 値は、Sm123のバルク単結晶において報告されている値にほぼ等しい。すなわち本発明によって、1 μ m程度の膜厚の薄膜においてバルク単結晶と同等に高いゼロ抵抗臨界温度 T_c が得られた。

【0037】

図7は、Sm123膜の厚さと臨界電流密度との関係を示している。すなわち、このグラフにおいて、横軸はSm123膜の厚さ(μ m)を表わし、縦軸は臨界電流密度 J_c (A/cm^2)を表わしている。ただし、臨界電流密度 J_c は、77 Kの温度においてSm123膜のc軸に平行に1 Tの磁場Bが印加された状態で測定された。グラフ中の◆印はBZO下地層上のSm123膜を表わし、□印はMgO下地層上のSm123膜を表わしている。ただし×印は、常電導状態から抵抗ゼロの超電導状態に至る遷移領域において電流値が $10^3 A/cm^2$ に達していないことを表わしている。

【0038】

図7から明らかなように、BZO下地層上のSm123膜の厚さが0.1 μ m程度に薄い場合において、MgO下地層上のSm123膜に比べて J_c が顕著に向上していることが分かる。また、Sm123/MgOでは膜厚の増加とともに、 J_c は一旦増加するが、その後すぐに減少する。他方、Sm123/BZOでは、膜厚の増加とともに、 J_c が増加し、その後も1 μ m程度の膜厚まで高い J_c を維持することが分かる。すなわち、界面構造および界面近傍の結晶組織の相違が、厚膜化した時の特性にも大きな影響を及ぼすことが分かる。この理由については次のように考えられる。

【0039】

図4で模式的に示されているように、界面近傍すなわち下地層上の初期の薄膜成長における結晶方位の乱れが大きいSm123/MgOの場合、これらの結晶粒同士が合体した際の粒間の格子不整合が薄膜内部の歪みとして残存する。この歪みによるエネルギーが膜厚の増加とともに蓄積されるので、この歪みを緩和し

ようとして、薄膜としての平坦な表面形状から凹凸を生じ、またこの凹凸の上に別の方位の結晶が成長するなどして、薄膜の結晶性が $1\ \mu\text{m}$ 程度を超える膜厚の増加に伴って低下すると考えられる。他方、図3から分かるようにSm123/BZOの場合には薄膜内部の歪みエネルギーが少ないので、膜厚を増加させても、その平坦な表面形状や配向を維持した結晶成長が可能であると考えられる。

【0040】

図8は、Sm123膜の臨界電流密度 J_c の外部磁場依存性を示している。すなわち、このグラフの横軸は外部から印加される磁場 B (T)を表わし、縦軸は臨界電流密度 J_c (A/cm^2)を表わしている。ただし、 J_c の測定は、77 Kの温度において磁場 B がSm123膜の c 軸に平行に印加された状態で行われた。●印はBZO下地層上のSm123膜を表わし、○印はMgO下地層上のSm123膜を表わしている。

【0041】

図8から明らかなように、より高磁場においてSm123/BZOは、Sm123/MgOよりも高い J_c を維持することが分かる。一般に、高温超電導体の薄膜は、バルクと比較して、 T_c はやや低くても高い J_c 特性を示すと言われている。しかし、本発明におけるように、目的膜/下地層の界面から制御された単結晶性薄膜によれば、バルクと同等の高 T_c であってかつバルク以上の高 J_c - B 特性が実現され得ることが分かる。

【0042】

本発明においては、さらに、界面エネルギーの算出方法として第一原理計算バンド法を用い、複雑な物質系においても界面エネルギーを定量化できることが見出された。その界面エネルギーの計算結果は上述の実施例の結果と符合することが分かり、その界面においては単体の結晶構造における各原子の理想位置からの変位が生じていて、この変位の程度と界面エネルギーの大小関係とが相関のあることが分かった。このことは、Sm123/BZO/MgOの物質系についての実験結果を説明し得るのみならず、今後の未知の界面を設定する場合においても、その界面エネルギーを算出することによって有望な中間層材料の候補をあらかじめ選択できることを意味する。すなわち、本発明はまた、複数物質を含む積層構造を設計

する際に、良質の積層構造を得るための非常に有効な手段を提供し得るものである。

【0043】

[第一原理計算による界面エネルギーの算出]

(第一原理計算バンド法)

用いた手法は、第一原理計算のうちで固体の問題の取り扱いに適したバンド計算法と呼ばれるものであり、次のような特徴 (a) - (d) がある (この方法についての解説として、2001年日本金属学会セミナー、テキスト「パソコンで学ぶ材料工学」第21-31頁参照)。

(a) 計算法に必要な情報は原子番号と初期の原子位置 (結晶構造) であり、実験値や経験的なパラメータは不要である。

(b) 計算の過程としては、構成原子の位置変化、電子状態、およびエネルギーの計算を繰り返し、系のエネルギーが最小になるように構造を最適化する。

(c) 得られる結果は、原子配置、格子定数、生成エンタルピー、界面の構造、界面エネルギー、および電子状態などである。

(d) 計算法の制約として、絶対零度、周期的境界条件、および単位セル内の原子の個数が100個程度までの制限がある。

【0044】

計算結果の妥当性は、実験値があるものについては、適宜に実験値と計算値とを比較してチェックすることができる。本発明をなすに際して、界面の問題に進む前に単体の完全結晶について計算し、その結果を実験値と照合した。Sm123、BZO、およびMgOのいずれについても、格子定数の計算結果は1%程度以内の相違で実験値と一致した。また、複雑な結晶構造を有するSm123において、その原子配置 (BaやCuが同じ原子層をなすOと同一平面上にはないような単位格子内での各原子の位置座標) も2%程度以内の相違で実験値 (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, 1995, pp. 6031-6035 参照) と一致した。以上のように、単体の完全結晶についての計算結果を得ることができる。次に、界面を含む系の取り扱いについて説明する。

【0045】

(界面モデルの設定)

界面の計算のためには、まず対象とする界面の原子構造をモデル化する必要がある。単体の完全結晶であれば、結晶構造の基本単位格子を用いればよいが、界面の場合は基本単位格子を拡張したセル（スーパーセル）を構築する。この時、周期的境界条件、および単位セル内の原子の個数が100個程度まで（解析に用いる計算機の能力の範囲内）という前述の制約（d）があるので、次のような工夫を要した。

【0046】

すなわち、Sm123はMgOとBZOのいずれに対する境界面内においても8%程度の格子定数差を有しているので、Sm123の格子定数をMgOまたはBZOに合わせるという操作を行った（より具体的には、Sm123格子のa軸長を約8%伸ばして構造の最適化を行った）。これによって、界面に平行な方向では、単体の単位格子と同じ原子数で周期的境界条件を課することができる。界面に垂直な方向では、計算時間が短縮できるように上下方向に対称な二つの界面を含む構造を採用し、それら二つの界面の相互作用が少なくなるように、中央の単体物質層に数原子層分の厚さを持たせた。これによって、セル内の原子の個数を100個程度に収めることができる。

【0047】

もし、各物質の格子定数をそのまま使うとした場合には、格子定数差から見積もって、界面に平行な方向に各物質の格子が共通の周期を持つまでには単位格子の12-13個程度が必要となる。この時、スーパーセル内の原子の個数としては、周期の増大分の二乗である150倍程度にまで増加することになるので、非常に大きな計算機が必要となって実用的でなくなる。上述のように、計算の過程において界面で各物質間の格子定数を合わせているので、計算は実質的にSm123/BZO/MgO物質系の界面エネルギーのうちの化学的な項の算出と見なすことができる。換言すれば、界面エネルギーを幾何学的な項と化学的な項に分けて考えることによって、各物質間の格子定数差の大きな系についての解析を進めることが可能となる。

【0048】

界面エネルギーに関しては、その界面の両側の物質中における終端の原子面構造が重要となる。Sm123の単位格子は6つの原子層からなるので、MgOに接する原子層は6通りの可能性がある。それらのすべての場合について計算することも可能であるが、本実施形態では類似の系であるY123/MgO界面のY123側の終端がBaO面であるという断面TEM（透過型電子顕微鏡）観察の報告（The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2001, pp.729-732, The Japan Institute of Metals参照）を参考にして、次の積層順序の格子構造を採用した（なお、+記号は設定された界面を表わしている）。

Sm123/MgOに関して： バルク（MgO）-MgO面+BaO面-CuO面-BaO面-バルク（Sm123）、

Sm123/BZOに関して： バルク（BZO）-ZrO₂面+BaO面-CuO面-BaO面-バルク（Sm123）。

【0049】

RE123中の同じBaO面でも積層構造では2通りの場合があるが、本実施形態ではBaOの直上がCuO鎖面である方を用いた。また、Sm123/BZO界面ではBZO側の終端としてZrO₂面を選択することによって、Sm123の下地だけをMgOまたはBZOに変化させた場合の界面エネルギーについて比較評価することができると考えた。Sm123側の終端であるBaO面の原子配置に関しては、界面内で1/2格子だけずらして、BaがMgの直上に有る場合（Ba on Mgと表示する）とBaがOの直上にある場合（Ba on Oと表示する）の2種類を計算した。Sm123/BZO界面では、Sm123の終端面中のBaが下地のBZO内部のBaと同じ軸上にある場合（Ba in BZOと表示する）が設定された。界面の間隔はMgOまたはBZOの格子面間隔（格子定数の半分の約0.21 nm）を初期値として用いた。このようにして構築した界面を含むスーパーセルが、図9（a）と図10（a）に示されている。図9（a）がSm123/MgO界面（Ba on Mgの場合）を表わし、図10（a）がSm123/BZO界面を表わしている。

【0050】

(必要な式の導入)

界面エネルギーは、熱力学において「界面が存在することによる過剰エネルギー」として定義される。そして、界面を格子欠陥の一種と見れば、界面エネルギーは欠陥の形成エネルギー E_f に関する次の一般式 (1) で表すことができる。

$$E_f = E_d - E_p \quad (1)$$

ここで、 E_d は欠陥を含む結晶のエネルギーを表わし、 E_p は完全結晶のエネルギーを表わす。 E_d の計算には、基本単位格子を拡張したセル (スーパーセル) が用いられる。本実施形態のような化合物の異種界面では、以下に示すように、界面エネルギーの計算に化学ポテンシャル μ の情報が必要となる。

【0051】

純物質の場合は、 n を構成原子の個数として、

$$E_p = \mu n \quad (2)$$

と表され、 E_p を計算することにより、一原子当たりのエネルギーとして μ が求められる。他方、化合物の場合は、成分 i についての化学ポテンシャル μ_i と原子個数 n_i から、

$$E_p = \sum \mu_i n_i \quad (3)$$

と表され、 μ_i は組成元素に依存した変数となる。

【0052】

本実施形態の計算モデルのうちで、 $\text{Sm}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3/\text{MgO}$ 界面の場合、式 (1) は次のように展開することができる。

$$E_f = 1/2 \{E_d - \sum \mu_i n_i\} \quad (4)$$

$$= 1/2 \{E_{\text{SmBa}_4\text{Cu}_4\text{Mg}_{100}18} - (\mu_{\text{Sm}} + 4\mu_{\text{Ba}} + 4\mu_{\text{Cu}} + 10\mu_{\text{Mg}} + 18\mu_{\text{O}})\}$$

(5)

$$= 1/2 \{E_{\text{SmBa}_4\text{Cu}_4\text{Mg}_{100}18} - E_{\text{SmBa}_2\text{Cu}_306} - 10E_{\text{MgO}} - (\mu_{\text{Cu}} + 2\mu_{\text{Ba}} + 2\mu_{\text{O}})\}$$

(6)

上式 (4) - (6) において、スーパーセル内に 2 個の界面を含むので、係数 $1/2$ が掛けられている。

【0053】

式(5)では熱平衡条件にある複数の相中に存在する同じ種類の元素は同じ化学ポテンシャルを有すること、すなわち、

$$\mu_0 = \mu_0 \text{ in Sm123} = \mu_0 \text{ in MgO} \quad (7)$$

の関係が用いられている。また、式(6)は、次式(8)と(9)

$$\mu_{\text{Sm}} + 2\mu_{\text{Ba}} + 3\mu_{\text{Cu}} + 6\mu_0 = \mu_{\text{SmBa2Cu3O6}} = E_{\text{SmBa2Cu3O6}} \quad (8)$$

$$\mu_{\text{Mg}} + \mu_0 = \mu_{\text{MgO}} = 10 E_{\text{MgO}} \quad (9)$$

の関係を使って整理されている。

【0054】

式(6)において、第1項、第2項、および第3項はそれぞれ第一原理バンド計算法によって求められるが、第4項の化学ポテンシャルに関する未知数が残る。この第4項は、たとえスーパーセルにおいてSm123の層数を増やしたとしても界面の過剰なエネルギー項として常に残るものであり、界面エネルギーの算出に重要な項である。 μ_{Cu} 、 μ_{Ba} 、および μ_0 の範囲を求めるためには、さらに熱平衡条件として、

$$\mu_{\text{Cu}} + \mu_0 < \mu_{\text{CuO}} \quad (10)$$

$$2\mu_{\text{Cu}} + \mu_0 < \mu_{\text{Cu2O}} \quad (11)$$

$$\mu_{\text{Ba}} + \mu_0 < \mu_{\text{BaO}} \quad (12)$$

などを検討する必要がある(例えば、式(12)はBaOが析出しないという条件である)。本実施形態では第一段階として、式(10)、(11)、および(12)中の<を=として近似した。これはCuO、Cu₂O、およびBaOの析出が共存し得るという条件に相当し、以下ではBaO析出共存条件と呼ぶ。

【0055】

Sm123/BZO界面についても、同様に式(1)は次のように整理することができる。

$$E_f = 1/2 \{ E_{\text{SmBa6Cu4Zr3O16}} - E_{\text{SmBa2Cu3O6}} - 3 E_{\text{BaZrO3}} - (\mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{Ba}} + \mu_0) \} \quad (13)$$

ここでもBa、Cu、Oの化学ポテンシャルが未知数として残るので、Sm12

3/MgO界面の場合と同様に、BaO析出共存条件による近似を行った。

【0056】

(計算結果)

計算結果のうち、界面エネルギーの値が表1に示されている。表1から分かるように、Sm123/BZOの界面エネルギーは、Sm123/MgOの場合に比べて1/3程度の 0.79 J/m^2 となり、顕著な差が生じている。

表1: 界面エネルギーの計算結果 (BaO析出共存条件)

界面の構成	界面の原子配置	界面エネルギー (J/m^2)
Sm123/MgO	Ba on Mg	2.25
Sm123/MgO	Ba on O	2.74
Sm123/BZO	Ba in BZO	0.79
BZO/MgO	Zr on O	1.12

他方、第一原理計算によって最適化した界面の原子構造の緩和後の状態が、Sm123/MgO界面 (Ba on Mgの場合) と Sm123/BZO界面について、それぞれ図9 (b) と図10 (b) に示されている。界面の原子構造を緩和前と緩和後で比較すれば、Sm123/MgOの場合では、界面で同符号のイオン (MgO中の Mg^{2+} とSm123中の Ba^{2+}) が近くなり過ぎるので、お互いに避け合うように大きく緩和している (すなわち、界面では元の完全結晶に較べて大きく歪んでいる)。

【0057】

しかし、Sm123/BZOの場合、界面におけるBaO面上のBaとOがほぼ同一面上に載るように緩和し、かつ緩和後の面間隔はBZOの完全結晶におけるものに近い。すなわち、初期位置を設定した後に求めた安定構造において、Sm123末端のBa層がBZO中のBaO層とほぼ等しくなり、あたかもBZO中のBaO面であるかのようにZrO₂面ときれいに繋がっている。換言すれば、Sm123とBZOはその界面においてBaO層を共有していると考えることができる。

【0058】

完全結晶における原子位置を基準にして界面近傍における原子位置の変位を次の式(14)によって定義し、完全結晶からの歪みの程度が数値化された。

完全結晶における原子位置からの変位(%) = $\left| \frac{(\text{緩和後の原子間距離} - \text{緩和前の原子間距離})}{\text{緩和前の原子間距離}} \right| \times 100$ (14)

図11において、Sm123/MgO界面とSm123/BZO界面の場合における歪みの程度がグラフ化されて示されている。このグラフにおいて、横軸には図9と図10においてそれぞれ矢印で示した原子の組を記し、縦軸にその変位が表わされている。Sm123/MgOでは界面付近での変位が-13~53%の範囲にあって大きいものに対して、Sm123/BZO界面では変位が-11~4.1%の範囲にあって小さい。Sm123/BZO界面の場合、界面のBaO層の位置をBZOの完全結晶を基準にとれば、変位は-0.7~4.1%とさらに小さくなり、Sm123/BZO界面の原子構造の乱れが少ないことがよく分かる。Sm123/MgO界面のもう一つの場合(Ba on O)についても、界面において構造の乱れの大きいことが確認されている。このように、Sm123/BZOの界面エネルギーが低いことは、第一原理計算によって描かれた界面の原子構造の乱れが少ないこととも対応している。

【0059】

逆に、Sm123/MgO界面の計算結果は、もし実際の格子定数が適合していたとしても、これらの物質の組合せでは界面エネルギーのうちの化学的な項が大きく残ることを示している。すなわち、基板または中間層として目的薄膜に格子定数が適合する材料を選択したからと言って、必ずしも薄膜に対する界面エネルギーが低くなるとは言えない。したがって、格子定数だけを考慮して下地材料を選択しても、その界面が安定な構造をとることができるかどうかは分からず、本発明で示したような、中間層材料の選択方法が重要となる。

【0060】

BZO/MgO界面についても同様にして界面エネルギーを算出することができる。その界面モデルと界面エネルギーの計算結果について、次に簡単に述べる。各物質の結晶構造から考えて、次のように設定がなされた。すなわち、積層順序が

、
BZO/MgOに関して: バルク (MgO) - MgO面 + ZrO₂面 - バルク (BZO)

であり、界面内の原子配置はBZO中のZrがMgO中のOの直上にある場合 (Zr on O) が設定された。その界面エネルギーの計算結果は 1.12 J/m^2 と小さく、この結果も表1に示されている。また、この界面モデルから導かれた最適構造においても、単体の完全結晶における理想的原子位置からの変位が小さいことが確認されている。

【0061】

以上のように、BZO中間層によってMgO基材上のSm123膜のエピタキシー性が向上する要因として挙げた界面エネルギーが第一原理計算によって算出得ることが示され、その計算結果は前述の日本金属学会誌第66巻 (2002) 第320-328頁の実験結果と符号することが分かった。

【0062】

なお、上述の界面の高分解能TEM観察と第一原理計算は平行して進められたので、TEM観察結果と第一原理計算に用いたSm123/BZO界面モデルとではBaO面を共有する点では同じであるが、積層順序に若干の相違があった。しかし、例えば図10において界面からSm123側のBa面とCu鎖面を抜くことにより、Sm123層の厚さが減少するものの、TEM観察結果に対応した界面モデルになり、上述と同様の手順で界面エネルギーを計算することができる。

【0063】

[まとめと展開]

Sm123/MgOおよびSm123/BZOという複雑な化合物の異種界面について、その界面エネルギーが定量化された。界面における過剰の化学ポテンシャルの項についてBaO析出共存条件で近似計算し、Sm123/BZOの界面エネルギーが 0.79 J/m^2 で、BZO/MgOの界面エネルギーが 1.12 J/m^2 であり、いずれもSm123/MgOの界面エネルギーの2.25または2.74 J/m^2 に較べて十分小さい値が得られた。

【0064】

これらの計算結果は、MgO 基材上の中間層材料として BZO を選択することにより Sm123 のエピタキシー性が向上する実験結果と符号する。このように、原子層を考慮した中間層を含む積層構造を想定して、中間層／基材の界面エネルギー E_a と目的薄膜／中間層の界面エネルギー E_b とを算出し、さらにこの積層構造から中間層を除いた積層構造において薄膜／基材における界面エネルギー E_c を算出し、 $E_a < E_c$ かつ $E_b < E_c$ を満たす中間層が薄膜および基材の両方に適合すると判定することができる。

【0065】

今回選択した中間層材料 BZO は、基材 MgO と薄膜 Sm123 の両方に対して界面エネルギーを低下させる作用を生じる。MgO に対しては BZO 中の ZrO₂ 層が重要な役割を果たし、Sm123 に対しては BZO 中の BaO 層が重要な役割を果たしている。したがって 2 種類以上の原子層を含む化合物に注目して、目的薄膜および基材の両方に対して界面エネルギーを低下させるとされる原子層を含む中間層を想定して界面エネルギーを算出してみればよい。

【0066】

また、本発明者らは、これまでは結晶学的考察から、ペロブスカイト型構造を有する BZO と岩塩型構造を有する MgO とが連続した界面構造をとることが可能であると予想してきた。本実施形態においては、その界面エネルギーが小さいことを定量化することができた。すなわち、界面エネルギーを低下させる方法の一つとして、酸化物を金属イオンを中心とする配位多面体として見なした時、この配位多面体の頂点酸素がその界面を挟んで連結することが可能な物質間の組合せが好ましい。

【0067】

本実施形態の発展として、界面において近似した過剰の化学ポテンシャルの項については、析出共存し得るさらなる種々の化合物についての計算を進めることによって、各原子のとり化学ポテンシャルの範囲を追い込み、界面エネルギーの値としてその精度を高めることができる。

【0068】

また、本実施形態では界面エネルギーの計算の過程において格子定数を合わせる

という操作を行っているので、格子不整合による幾何学的なエネルギー項、または幾何学的な項を含めた全界面エネルギーとしては未だ十分ではないものの、本実施形態で示した内容を応用すれば、例えば次のようにして全界面エネルギーを算出する方法が考えられる。すなわち、実際の界面では、格子定数差によって面内の幾何学的配置が少しずつずれていく場合が考えられる。本実施形態では、 $\text{Sm123}/\text{MgO}$ 界面において、界面内での原子配置を $1/2$ 格子ずつずらした二つの場合を計算したが、同様に界面内の原子配置をずらした代表的な場合の界面モデルを複数設定し、その界面エネルギーの計算結果を予想される頻度に応じて加算平均すればよい。

【0069】

なお、本実施形態では、界面エネルギーの算出方法として、第一原理計算バンド法のみを使って実施した。しかし、界面エネルギーを算出するために利用できるのものであれば、第一原理計算バンド法の計算過程の中で、必要に応じて熱力学的データを援用することもできる。第一原理計算バンド法の他にも、例えば、より多くの原子を含むスーパーセルについて計算するために、経験的ポテンシャルを仮定した計算手法を用いることもできる。

【0070】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、下地層上に薄膜を形成する場合に、より良質の単結晶性薄膜の形成を可能にして、バルク材と同等以上の特性を有する薄膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{Sm123}/\text{BZO}$ 界面の格子像を表わす実際の電子顕微鏡写真図とその一部に挿入されたシミュレーション像図である。

【図2】 像シミュレーションに用いられた $\text{Sm123}/\text{BZO}$ 界面格子モデル図である。

【図3】 BZO 下地層との界面の近傍における Sm123 膜の結晶配向を表わす模式図である。

【図4】 MgO 下地層との界面の近傍における Sm123 膜の結晶配向を

表わす模式図である。

【図 5】 Sm123 膜の厚さと臨界温度 T_c との関係を示すグラフである。

【図 6】 Sm123 膜における電気抵抗-温度依存性を示すグラフである。

【図 7】 Sm123 膜の厚さと臨界電流密度 J_c との関係を示すグラフである。

【図 8】 Sm123 膜における臨界電流密度 J_c の外部磁場 B に対する依存性を示すグラフである。

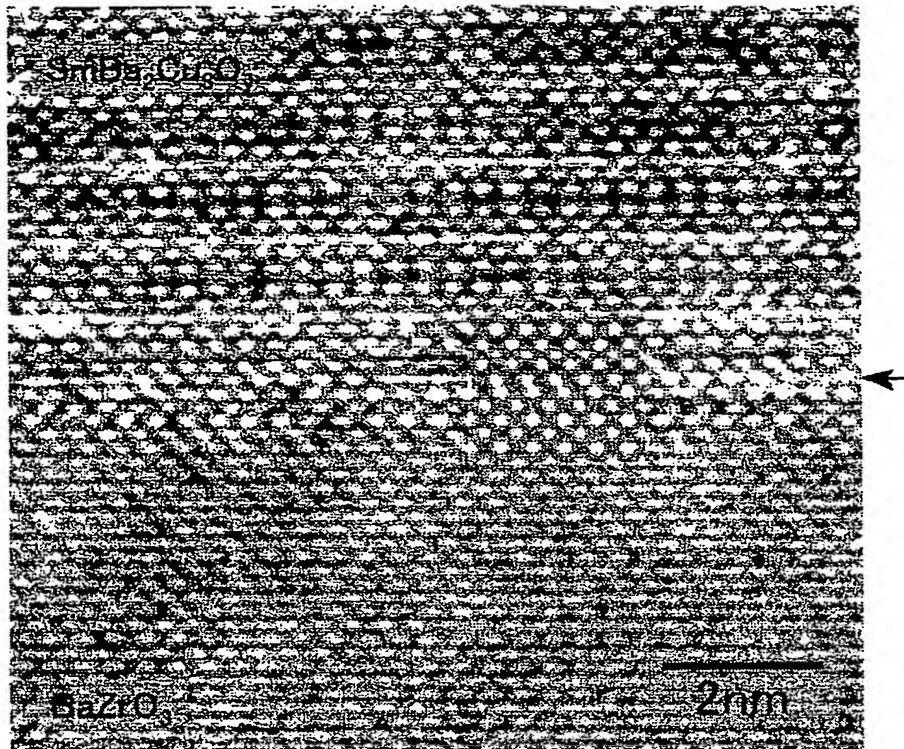
【図 9】 $\text{Sm123}/\text{MgO}$ 界面 (Ba on Mg の場合) の格子模型図であり、(a) は緩和前の状態を表わし、(b) は緩和後の状態を表わしている。

【図 10】 $\text{Sm123}/\text{BZO}$ 界面の格子模型図であり、(a) は緩和前の状態を表わし、(b) は緩和後の状態を表わしている。

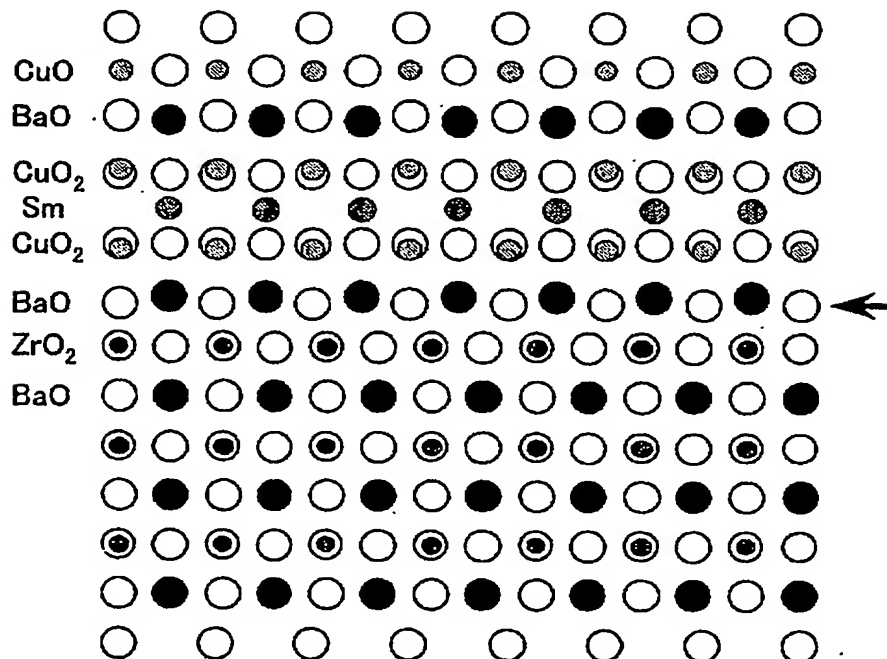
【図 11】 完全結晶における原子位置からの変位量を表わすグラフであり、(a) は $\text{Sm123}/\text{MgO}$ 界面 (Ba on Mg の場合) の場合を表わし、(b) は $\text{Sm123}/\text{BZO}$ 界面の場合を表わしている。

【書類名】 図面

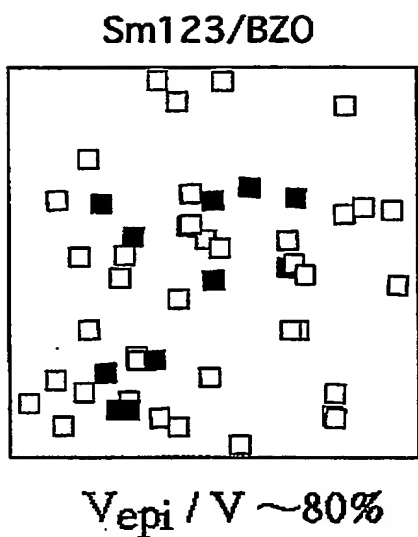
【図 1】



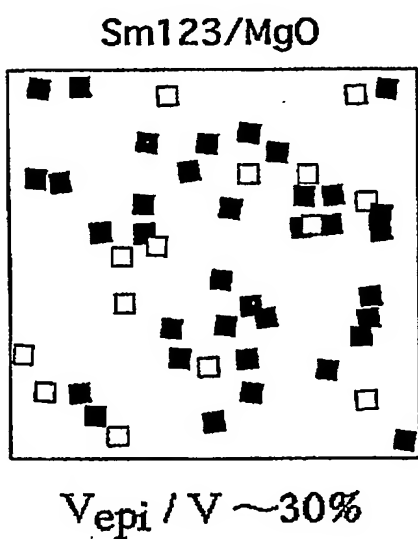
【図 2】



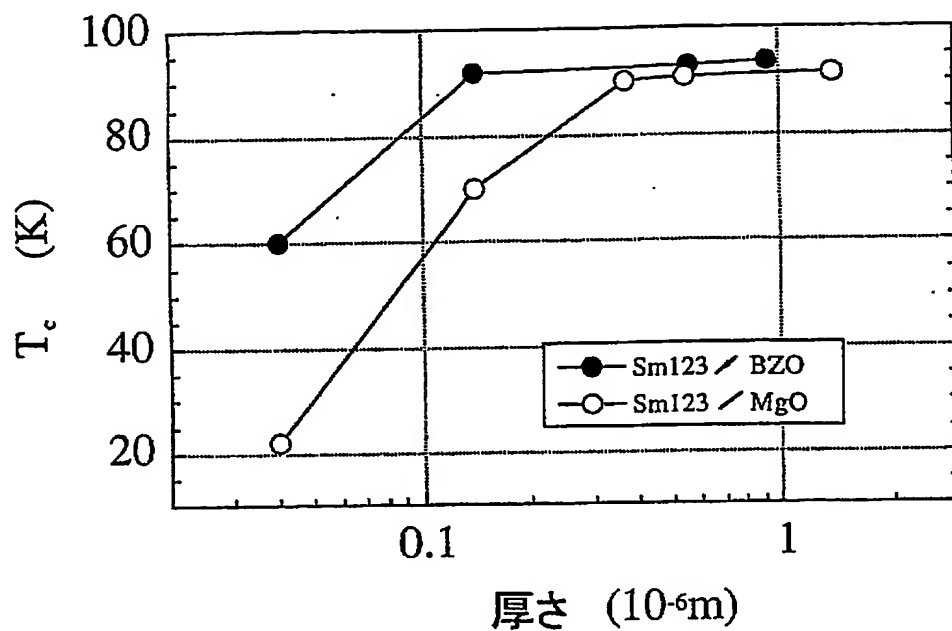
【図 3】



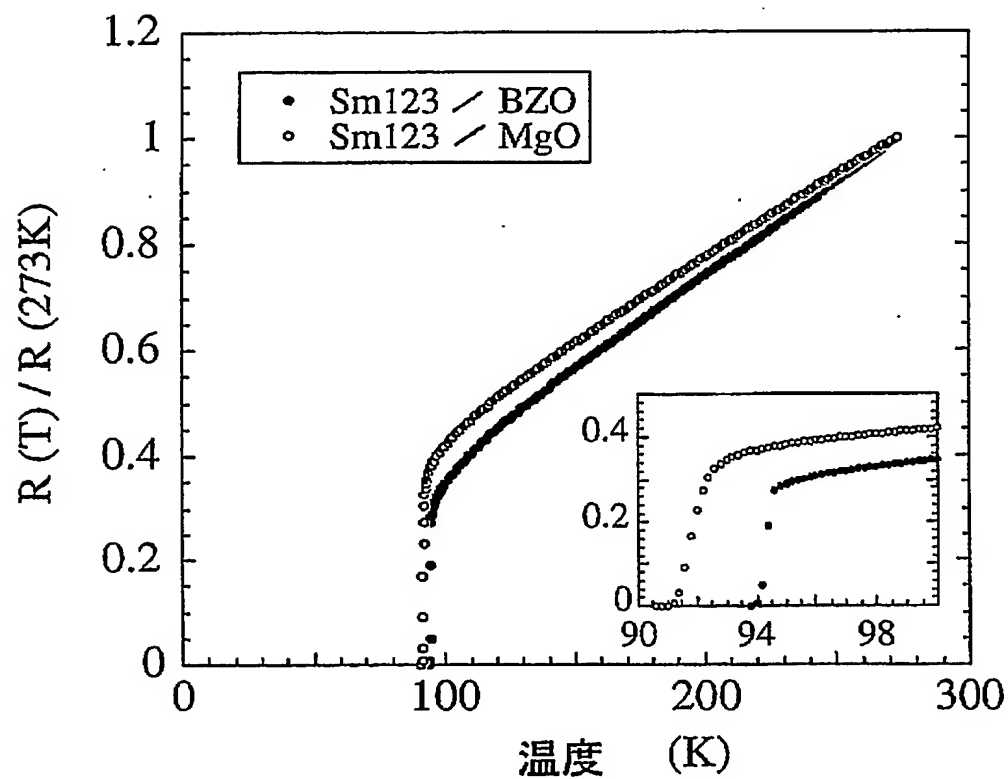
【図 4】



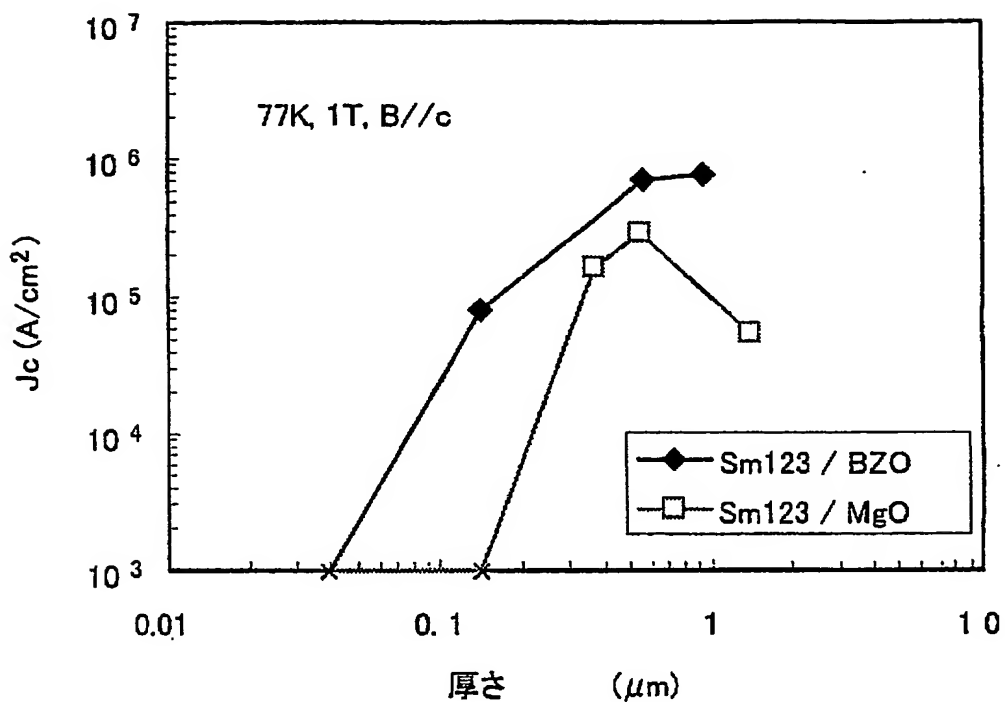
【図 5】



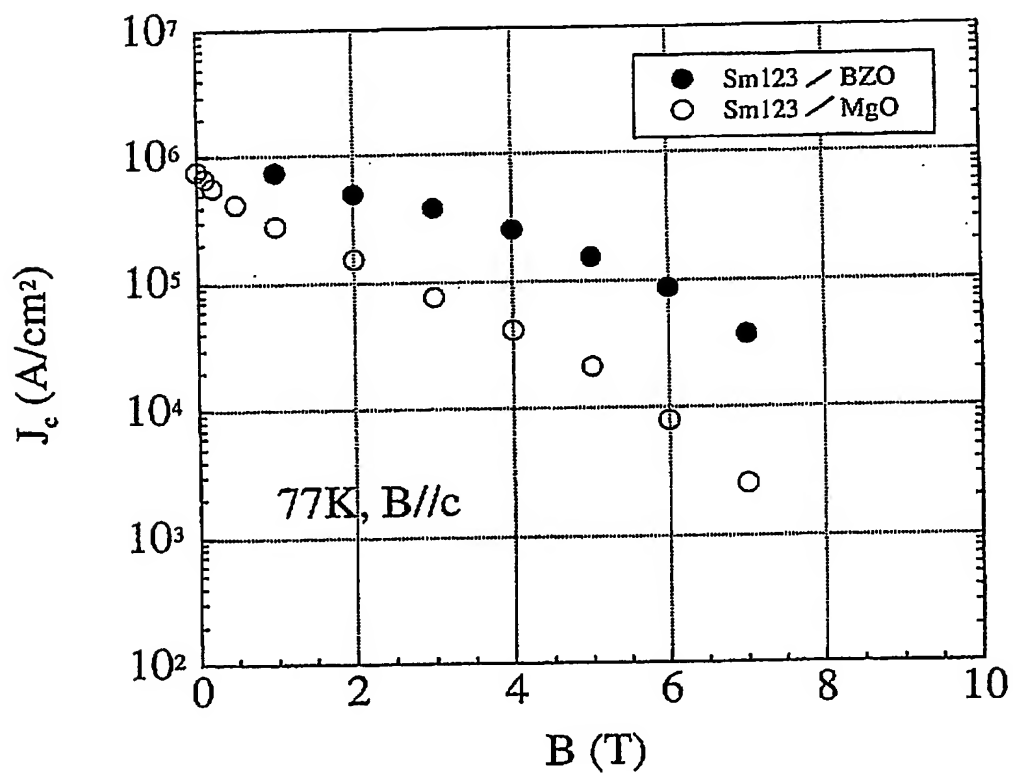
【図 6】



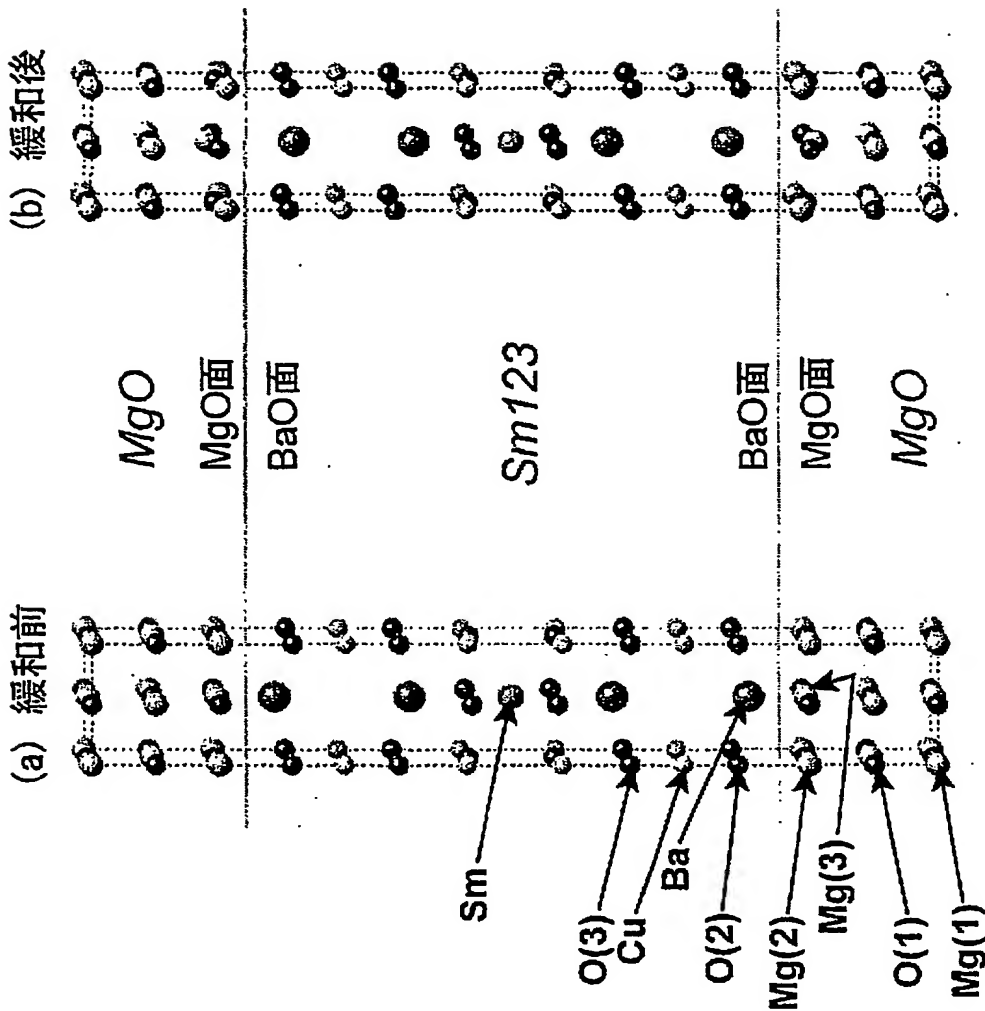
【図 7】



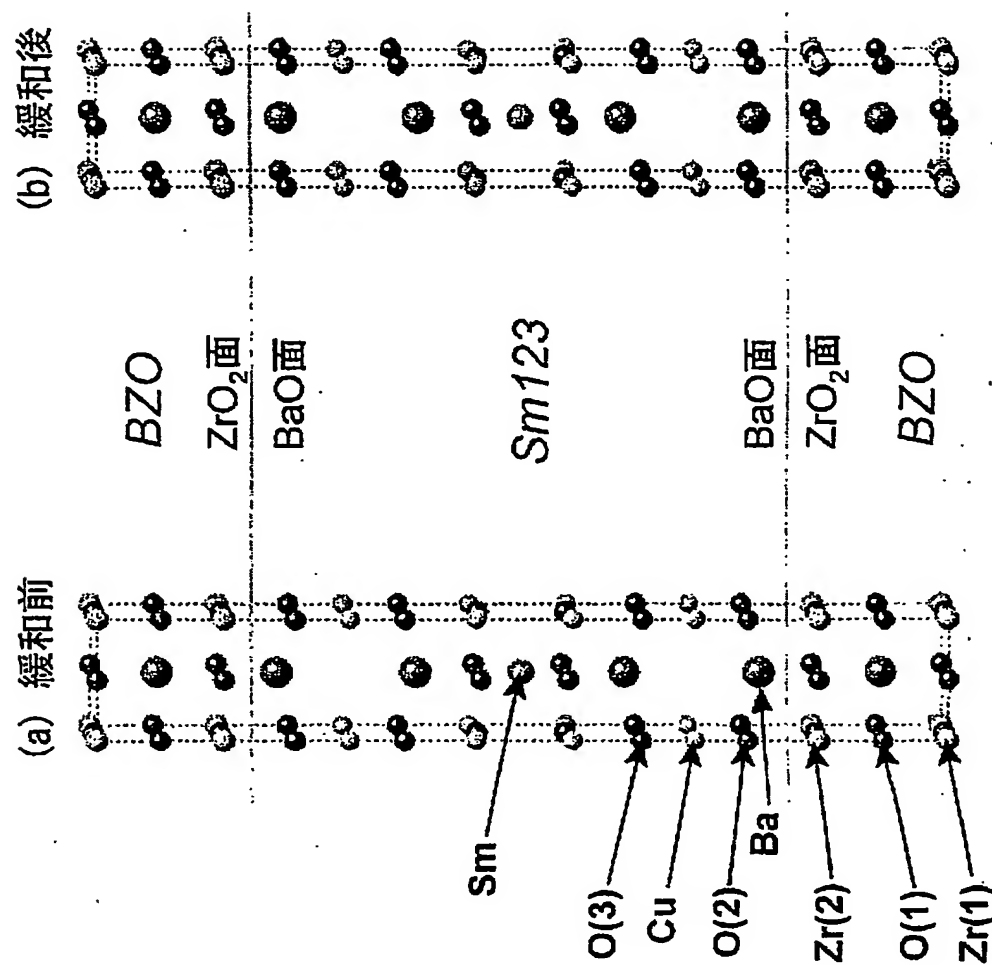
【図 8】



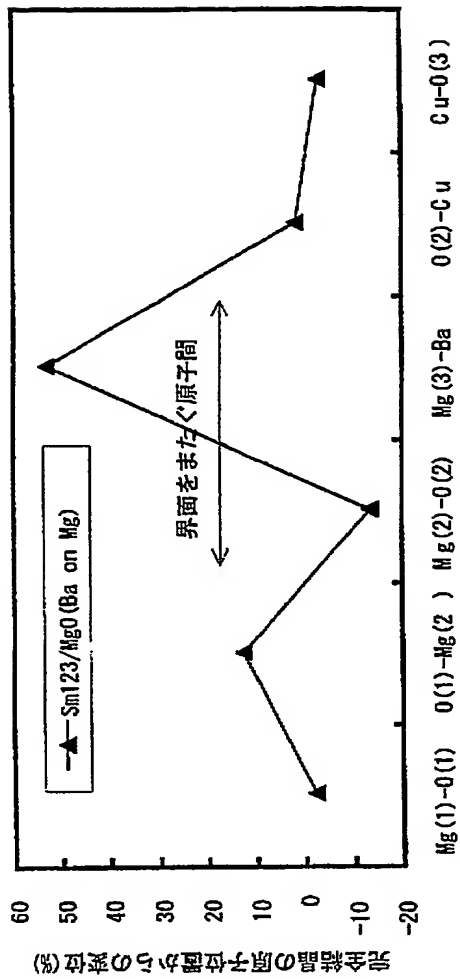
【図 9】



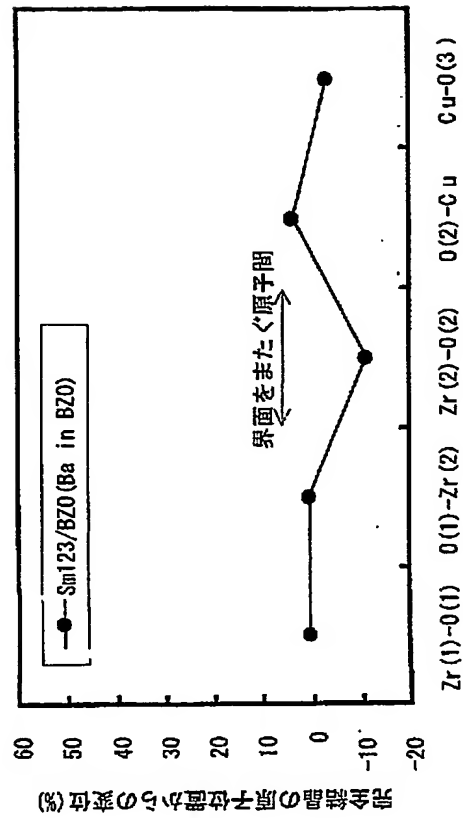
【図 10】



【図 11】



(a)



(b)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基材上に薄膜を形成する場合に、より良質の単結晶性薄膜の形成を可能にして、バルク材と同等以上の特性を有する薄膜を提供する。

【解決手段】 基材上に形成された単結晶性薄膜であって、その薄膜は基材と異なる物質からなり、基材と薄膜とに共通に含まれる特定の原子層がそれらの基材と薄膜との界面において共有されており、界面から薄膜の単位格子 1 0 0 個以内の界面近傍領域において、基材の結晶方位を基準にしてずれ角 ± 2 度以内の方位を有して成長した結晶の割合が 5 0 % 以上を占めることを特徴としている。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 2 - 3 1 8 5 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 3 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友電気工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 1 8 5 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 1 0 0 4 4 8 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 2 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 3 4 番 3 号 栄進開発ビル 6 階

氏 名

財団法人国際超電導産業技術研究センター

特願 2002-318523

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000173522]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号

氏 名

財団法人ファインセラミックスセンター

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.